

REC'D 11 MAY 1993

WIPO PCT

PRIORITY DOCUMENT

**Bescheinigung**

Die BASF Aktiengesellschaft in 6700 Ludwigshafen hat eine Patentanmeldung unter der Bezeichnung

"Verwendung von Copolymerisaten aus Carbonsäuren und langkettigen Verbindungen mit isolierten C-C-Mehrfachbindungen als Verdickungs- oder Dispergiermittel"

am 23. April 1992 beim Deutschen Patentamt eingereicht.

Das angeheftete Stück ist eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlage dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patentamt vorläufig die Symbole C 08 F 220/04, C 08 F 220/08, C 08 F 222/02, C 08 F 222/04, B 01 F 17/52, A 61 K 9/10 und A 61 K 7/00 der Internationalen Patentklassifikation erhalten.

München, den 1. April 1993

Der Präsident des Deutschen Patentamts

Im Auftrag

Schäfer

P 42 13 283.5

Patentansprüche

1. Verwendung von Copolymerisaten, erhältlich durch radikalisch initiierte Polymerisation von
- 5
- A) 50 bis 99,9 Gew.-% einer olefinisch ungesättigten C₃- bis C₅-Monocarbonsäure, einer olefinisch ungesättigten C₄- bis C₈-Dicarbonsäure oder ihres Anhydrids oder einer Mischung solcher Carbonsäuren oder Carbonsäureanhydride mit
- 10
- B) 0,1 bis 50 Gew.-% einer oder mehrerer langkettiger Verbindungen mit isolierten C-C-Mehrfachbindungen aus der Gruppe
- 15
- (1) ein- oder mehrfach ungesättigter C₈- bis C₃₀-Monocarbonsäuren, welche zusätzliche Hydroxylgruppen tragen können, sowie deren Alkalimetall- und Erdalkalimetallsalzen, Alkylestern, Amiden, Sorbitanestern, Glycerinestern oder Polyglycerinestern,
- 20
- (2) ein- oder mehrfach ungesättigter aliphatischer C₈- bis C₃₀-Amine,
- 25
- (3) ein- oder mehrfach ungesättigter C₈- bis C₃₀-Alkohole sowie deren Estern mit gesättigten C₁- bis C₄-Monocarbonsäuren,
- 30
- (4) der (C₈- bis C₃₀-Alkyl)vinylether, welche bis zu 25 Alkylenoxid-Einheiten eingebaut enthalten können, und
- 35
- (5) end- oder mittelständiger C₁₃- bis C₃₀-Alkene,
- C) 0 bis 49,9 Gew.-% weiterer copolymerisierbarer Monomerer und
- 40

- D) 0 bis 10 Gew.-% einer oder mehrerer Verbindungen mit mindestens zwei olefinisch ungesättigten Gruppen im Molekül als Vernetzer,
- 5 als Verdickungs- oder Dispergiermittel.
2. Verwendung von Copolymerisaten nach Anspruch 1, welche erhältlich sind durch radikalisch initiierte Polymerisation von
- 10 A) 75 bis 99,45 Gew.-% der Carbonsäure-Komponente A,
- B) 0,5 bis 24,95 Gew.-% der langkettigen Verbindungen mit isolierten C-C-Mehrfachbindungen B,
- 15 C) 0 bis 24,45 Gew.-% weiterer copolymerisierbarer Monomerer und
- D) 0,05 bis 5 Gew.-% der Vernetzer-Komponente D.
- 20 3. Verwendung von Copolymerisaten nach Anspruch 1 oder 2, bei deren Herstellung als Komponente A Acrylsäure, Methacrylsäure oder Maleinsäureanhydrid verwendet wurden.
- 25 4. Verwendung von Copolymerisaten nach den Ansprüchen 1 bis 3, bei deren Herstellung als Komponente B eine oder mehrere langkettige Verbindungen mit isolierten olefinischen Doppelbindungen aus der Gruppe
- 30 (1) ein- bis vierfach ungesättigter C₁₄- bis C₂₄-Monocarbonsäuren sowie deren Alkalimetall- und Erdalkalimetallsalzen, C₁- bis C₄-Alkylestern, Glycerinestern oder Polyglycerinestern,
- 35 (2) ein- bis vierfach ungesättigter aliphatischer primärer C₁₄- bis C₂₄-Amine,
- (3) ein- bis vierfach ungesättigter primärer C₁₄- bis C₂₄-Alkohole sowie deren Estern mit gesättigten
- 40 C₁- bis C₄-Monocarbonsäuren,

- (4) der (C₁₀- bis C₂₅-Alkyl)vinylether, welche bis zu 10 Alkylenoxid-Einheiten eingebaut enthalten können, und
- 5 (5) endständiger C₁₄- bis C₂₄-Alkene
- eingesetzt wurden.
- 10 5. Verwendung von Copolymerisaten nach den Ansprüchen 1 bis 4, bei deren Herstellung als Komponente D Allylether von Pentaerythrit, Trimethylolpropan oder Saccharose mit mindestens zwei Allylethereinheiten im Molekül sowie Methacrylsäureallylester, Oleyl(meth)acrylat oder Methylbisacrylamid verwendet wurden.
- 15 6. Verwendung von Copolymerisaten gemäß Anspruch 1 als Verdickungs- oder Dispergiermittel in kosmetischen Zubereitungen.
- 20 7. Verwendung von Copolymerisaten gemäß Anspruch 1 als Verdickungs- oder Dispergiermittel in pharmazeutischen Zubereitungen.
- 25 8. Copolymerisate, erhältlich durch radikalisch initiierte Polymerisation von
- 30 A) 50 bis 99,9 Gew.-% einer olefinisch ungesättigten C₃- bis C₅-Monocarbonsäure, einer olefinisch ungesättigten C₄- bis C₈-Dicarbonsäure oder ihres Anhydrids oder einer Mischung solcher Carbonsäuren oder Carbonsäureanhydride mit
- 35 B) 0,1 bis 50 Gew.-% einer oder mehrerer langkettiger Verbindungen mit isolierten C-C-Mehrfachbindungen aus der Gruppe
- 40 (1) ein- und mehrfach ungesättigter C₈- bis C₃₀-Monocarbonsäuren, welche zusätzliche Hydroxylgruppen tragen können, sowie deren Alkalimetall- und Erdalkalimetallsalzen, C₁- bis C₄-Alkylestern, Glycerinestern oder Polyglycerinestern,

- (2) ein- und mehrfach ungesättigter aliphatischer
C₈- bis C₃₀-Amine,
- 5 (3) ein- und mehrfach ungesättigter C₈- bis C₃₀-Al-
kohole sowie deren Estern mit gesättigten
C₁- bis C₄-Monocarbonsäuren und
- 10 (4) der (C₈- bis C₃₀-Alkyl)vinylether, welche bis zu
25 Alkylenoxid-Einheiten eingebaut enthalten
können,
- C) 0 bis 49,9 Gew.-% weiterer copolymerisierbarer Mo-
nomerer und
- 15 D) 0 bis 10 Gew.-% einer oder mehrerer Verbindungen
mit mindestens zwei olefinisch ungesättigten Grup-
pen im Molekül als Vernetzer.
9. Kosmetische oder pharmazeutische Zubereitungen, enthal-
20 tend Copolymerisate gemäß den Ansprüchen 1 bis 5 als
Verdickungs- und Dispergiermittel in den hierfür übli-
chen Mengen.

25

30

35

40

Verwendung von Copolymerisaten aus Carbonsäuren und langkettigen Verbindungen mit isolierten C-C-Mehrfachbindungen als Verdickungs- oder Dispergiermittel

5

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Copolymerisaten aus Carbonsäuren, langkettigen Verbindungen mit isolierten C-C-Mehrfachbindungen und gegebenenfalls weiteren copolymerisierbaren Monomeren und Vernetzern als Verdickungs- oder Dispergiermittel z.B. in kosmetischen oder pharmazeutischen Zubereitungen sowie diese Copolymerisate enthaltende kosmetische oder pharmazeutische Zubereitungen. Da ein Teil der Copolymerisate neue Stoffe darstellt, betrifft die Erfindung weiterhin diese neuen Copolymerisate.

10

15

20

25

Als übliche Verdickungsmittel oder Viskositätsregler werden Copolymerisate aus olefinisch ungesättigten Carbonsäuren wie (Meth)Acrylsäure, Maleinsäure oder Maleinsäureanhydrid und hydrophoben Comonomeren wie (Meth)Acrylsäureestern, α -Olefinen mit 2 bis 12 C-Atomen oder Vinylethern wie Vinylmethylether sowie gegebenenfalls geringen Mengen eines Vernetzers eingesetzt. Derartige Copolymerisate sind beispielsweise in der EP-A 328 725 (1) und der EP-A 435 066 (2) beschrieben.

30

Aus der US-A 3 755 272 (3) sind Copolymerisate aus unverzweigten α -Olefinen mit 8 bis 30 C-Atomen und (Meth)Acrylsäure bekannt. Diese Copolymerisate eignen sich zur Herstellung von Elektrottauchlackierungen, wasserlöslichen Lacken, Bodenbeschichtungen und Textilbehandlungsmitteln.

35

40

Die EP-A 047 009 (4) betrifft Copolymerisate aus 70 bis 93 Gew.-% teil- oder vollneutralisierter Acrylsäure, 7 bis 30 Gew.-% eines α -Olefins mit 6 bis 18 C-Atomen und gegebenenfalls geringen Mengen eines Vernetzungsmittels. Diese Copolymerisate finden Verwendung als wasserabsorbierendes Material in Form von beispielsweise Filmen, Fasern oder Geweben auf dem Sektor der Medizin und Körperpflege. Weiterhin wird das Copolymerisat noch als Flockungsmittel bei der Wasserbehandlung empfohlen.

Die aus dem Stand der Technik bekannten Verdickungsmittel oder Viskositätsregler weisen eine Reihe von Nachteilen auf. So sind diese Mittel oft nicht ausreichend hydrolysestabil und neigen unter den Anwendungsbedingungen zu Zersetzungen.

- 5 Einige dieser Mittel weisen ein nicht unerhebliches toxisches Potential auf, was bei einer kosmetischen Verwendung von besonderer Bedeutung ist. Auch ist häufig die Stabilität der mit diesen Mitteln hergestellten kosmetischen Zubereitungen, insbesondere von Emulsionen, noch nicht optimal, vor
10 allem die Stabilität gegenüber Elektrolyten ist verbesserungsbedürftig.

- Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, neue Verdickungs- und Dispergiermittel für kosmetische Zubereitungen
15 bereitzustellen, welche die geschilderten Nachteile des Standes der Technik nicht mehr aufweisen.

- Demgemäß wurde die Verwendung von Copolymerisaten, welche erhältlich sind durch radikalisch initiierte Polymerisation
20 von

- A) 50 bis 99,9 Gew.-% einer olefinisch ungesättigten C₃- bis C₅-Monocarbonsäure, einer olefinisch ungesättigten C₄- bis C₈-Dicarbonsäure oder ihres Anhydrids oder
25 einer Mischung solcher Carbonsäuren oder Carbonsäureanhydride mit

- B) 0,1 bis 50 Gew.-% einer oder mehrerer langkettiger Verbindungen mit isolierten C-C-Mehrfachbindungen aus der
30 Gruppe

- (1) ein- oder mehrfach ungesättigter C₈- bis C₃₀-Monocarbonsäuren, welche zusätzliche Hydroxylgruppen tragen können, sowie deren Alkalimetall- und Erdalkalimetallsalzen, Alkylestern, Amiden, Sorbitanestern, Glycerinestern oder Polyglycerinestern,
35

- (2) ein- oder mehrfach ungesättigter aliphatischer C₈- bis C₃₀-Amine,
40

- (3) ein- oder mehrfach ungesättigte C_8 - bis C_{30} -Alkohole sowie deren Estern mit gesättigten C_1 - bis C_4 -Monocarbonsäuren,
- 5 (4) der (C_8 - bis C_{30} -Alkyl)vinylether, welche bis zu 25 Alkylenoxid-Einheiten eingebaut enthalten können, und
- (5) end- und mittelständiger C_{13} - bis C_{30} -Alkene,
- 10 C) 0 bis 49,9 Gew.-% weiterer copolymerisierbarer Monomerer und
- 15 D) 0 bis 10 Gew.-% einer oder mehrerer Verbindungen mit mindestens zwei olefinisch ungesättigten Gruppen im Molekül als Vernetzer,
- als Verdickungs- oder Dispergiermittel gefunden.
- 20 In einer bevorzugten Ausführungsform ist das erfindungsgemäß verwendete Copolymerisat aufgebaut aus
- A) 75 bis 99,45 Gew.-%, insbesondere 94 bis 98,9 Gew.-% der Carbonsäure-Komponente A,
- 25 B) 0,5 bis 24,95 Gew.-%, insbesondere 1 bis 5,9 Gew.-% der langkettigen Verbindungen mit isolierten C-C-Mehrfachbindungen B,
- 30 C) 0 bis 24,45 Gew.-%, insbesondere 0 bis 4,9 Gew.-% weiterer copolymerisierbarer Monomerer und
- D) 0,05 bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 2,5 Gew.-% der Vernetzer-Komponente D.
- 35 Als Komponente A eignen sich vor allem Acrylsäure, Methacrylsäure oder Maleinsäureanhydrid, daneben aber auch Crotonsäure, 2-Pentensäure, Maleinsäure, Fumarsäure oder Itaconsäure.
- 40 Unter langkettigen Verbindungen mit isolierten C-C-Mehrfachbindungen B sind solche mit isolierten acetylenischen Dreifachbindungen und insbesondere solche mit isolierten olefi-

- nischen Doppelbindungen zu verstehen. Unter "isoliert" ist zu verstehen, daß beim Vorliegen mehrerer solcher C-C-Mehrfachbindungen diese nicht konjugiert sind und auch nicht mit funktionellen Gruppen mit π -Elektronensystemen, z.B. Carboxyl- oder Carbonylgruppen, in Wechselwirkung treten.
- 5

Als langkettige Carbonsäuren (1) für die Komponente B kommen insbesondere natürlich vorkommende ungesättigte Fettsäuren, beispielsweise Ölsäure, Nervonsäure, α -Hydroxynervonsäure, Elaidinsäure, Erucasäure, Stearolsäure, Palmitoleinsäure, Vaccensäure, Linolsäure, Linolensäure, Petroselinensäure, Arachidonsäure oder Ricinolsäure, in Betracht. Bevorzugt werden hiervon C₁₄- bis C₂₄-Monocarbonsäuren mit 1 bis 4 C-C-Mehrfachbindungen, insbesondere olefinischen Doppelbindungen.

- 10 Die Carbonsäuren (1) können in der Säureform oder als Alkalimetallsalze, insbesondere Natrium- oder Kaliumsalze, oder als Erdalkalimetallsalze, insbesondere als Calciumsalze, eingesetzt werden.

- 20 Als Ester langkettiger Carbonsäuren (1) dienen die C₁- bis C₄-Alkylester wie die Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, n-Butyl- oder tert.-Butylester, z.B. Ölsäuremethylester, die Ester langkettiger C₁₄- bis C₂₄-Alkohole mit 1 bis 4 C-C-Mehrfachbindungen, insbesondere olefinischen Doppelbindungen, wie Ölsäureoleylester, Sorbitanester wie Sorbitanmono- oder Sorbitansesquiöleat sowie die Glycerin- und Polyglycerinester, z.B. Mono-, Di- und Triglyceride wie Glycerintrioleat, also auch natürlich vorkommende Fette (Lipide).
- 25
- 30 Geeignet sind weiterhin Amide aus den beschriebenen Carbonsäuren und zahlreichen Aminen, beispielsweise Ölsäurediethanolamid, -isopropanolamid oder -dibutylamid.

- Als langkettige Amine (2) für die Komponente B eignen sich insbesondere aliphatische primäre C₁₄- bis C₂₄-Amine mit 1 bis 4 C-C-Mehrfachbindungen, insbesondere olefinischen Doppelbindungen, z.B. Oleylamin.
- 35

- Als langkettige Alkohole (3) für die Komponente B dienen vor allem primäre C₁₄- bis C₂₄-Alkohole mit 1 bis 4 C-C-Mehrfachbindungen, insbesondere olefinischen Doppelbindungen, sowie Ester hieraus mit gesättigten C₁- bis C₄-Monocarbonsäuren
- 40

wie Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure oder Buttersäure. Beispiele für (3) sind Oleylalkohol und Oleylacetat.

- 5 Ebenfalls gut geeignet als Komponente B sind Öle natürlichen Ursprungs, insbesondere Öle pflanzlichen Ursprungs, sowie natürliche Wachse und tierische Talge, Fette und Schmalze, welche die genannten Verbindungen (1) bis (3) enthalten. Geeignete Beispiele hierfür sind Kokos-, Palmkern-, Palm-, Erdnuß-, Soja-, Rüb-, Sonnenblumen-, Igoba-, Oliven-, Sesam-, Baumwollsaamen-, Lein-, Distel-, Mais-, Ricinus- oder Fischöl.

- 15 Als langkettige Alkylvinylether (4), welche bis zu 25, vorzugsweise bis zu 10, insbesondere bis zu 7 Alkylenoxid-Einheiten, z.B. Ethylenoxid-, Propylenoxid- oder Butylenoxid-Einheiten oder Mischungen hieraus, eingebaut enthalten können, sind beispielsweise n-Octylvinylether, 2-Ethylhexylvinylether, n-Nonylvinylother, iso-Nonylvinylother, n-Decylvinylether, n-Dodecylvinylether, n-Tridecylvinylether, iso-Tridecylvinylether, n-Tetradecylvinylether, n-Hexadecylvinylether, n-Octadecylvinylether, n-Eicosylvinylether oder Octadecyl-heptaethylenoxy-vinylether zu nennen. Besonders bevorzugt werden (C₁₀- bis C₂₅-Alkyl)vinylether.

- 25 Als langkettige end- und mittelständige Alkene (5) eignen sich insbesondere endständige C₁₄- bis C₂₄-Alkene (α -Olefine). Beispiele für (5) sind 1-Tridecen, 1-Tetradecen, 1-Hexadecen, 1-Octadecen, 1-Eicosaen, 1-Tetracosen sowie C₂₀/C₂₄- und C₂₀/C₃₀-Gemische oder -Schnitte der entsprechenden Olefin-Fraktionen.

- 35 Als weitere copolymerisierbare Monomere C zur geringfügigen Modifizierung der erfindungsgemäß verwendeten Copolymerisate eignen sich beispielsweise N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam, C₁- bis C₁₈-Alkyl(meth)acrylate, z.B. Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat oder Stearyl(meth)acrylat, (Meth)Acrylamid oder N-(C₁- bis C₁₈-Alkyl)(meth)acrylamide, z.B. N,N-Dimethyl(meth)acrylamid, N-tert.-Butyl(meth)acrylamid oder N-tert.-Octyl(meth)acrylamid, Vinylester von C₁- bis C₉-Carbonsäuren, z.B. Vinylacetat, Vinylpropionat, Versätcisäurevinylester, Hydroxyalkylenmono(meth)acrylester mit zwei bis sechs Kohlenstoffatomen in der Alkylkette oder (Meth)acrylester von Polyethylenglycolmonomethyl- und

-ethylalkoholen mit 1 bis 25 Ethylenoxideinheiten im Molekül, z.B. Ethyldiglycolacrylat.

- Als Vernetzer-Komponente D dienen olefinisch mehrfach ungesättigte Verbindungen wie insbesondere Divinylbenzol, Divinylethylenharnstoff, Diallylweinsäurediamid, Methylenbisacrylamid, (Meth)Acrylester von mehrfunktionellen Alkoholen wie Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Alkylenglykolen mit 2 bis 6 C-Atomen in der Alkylengruppe, Polyethylenglykolen oder Polypropylenglykolen, Allylester der (Meth)Acrylsäure, Oleyl(meth)acrylat, Oleyl(meth)acrylamid, Trivinylcyclohexan, Triallyltriazintrion und Allylether von Trimethylolpropan, Pentaerythrit und Saccharose mit mindestens zwei Allylethereinheiten pro Molekül. Besonders bevorzugt werden
- 15 Pentaerythrittriallylether, Pentaallylsaccharose, Methacrylsäureallylester, Trimethylolpropandiallylether und Methylenbisacrylamid.

- Zur Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten Copolymerisate können die Monomere A bis D im Prinzip nach allen bekannten Verfahren polymerisiert werden. Eine besonders gut geeignete Herstellungsmethode ist die Fällungspolymerisation, bei der die Monomeren, nicht aber das Polymere im eingesetzten Lösungsmittel-System löslich sind. Geeignete Lösungsmittel sind aromatische wie Toluol oder Xylol, halogenierte wie 1,1,1-Trichlorethan oder Methylenchlorid sowie insbesondere semipolare Solventien wie Ketone mit 3 bis 6 C-Atomen und C₂- bis C₆-Alkylester der Ameisen- und Essigsäure, weiterhin unpolare Kohlenwasserstoffe, z.B. Cyclohexan oder Petrolether sowie Mischungen dieser Lösungsmittel.
- 25
- 30 Besonders gut geeignet sind auch aromatische und aliphatische Kohlenwasserstoffe mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen im Molekül.

- 35 Die Polymerisation wird in Gegenwart einer Radikale bildenden Verbindung wie organischen Azo- oder Peroxoverbindungen durchgeführt. Geeignete Initiatoren sind z.B. Diacylperoxide wie Dilauroyl-, Didecanoyl- und Dioctanoylperoxid oder Perester wie tert.-Butylperoctanoat, tert.-Butylperpivalat, tert.-Amylperpivalat oder tert.-Butylperneodecanoat sowie
- 40 Azoverbindungen wie Dimethyl-2,2'-azobis(isobutytrat),

2,2'-Azobis(isobutyronitril), 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril) oder 2,2'-Azobis(2,4-dimethylvaleronitril).

- 5 Der Polymerisationsmischung können in geringer Menge Wasser, Alkohole, Schutzkolloide, Emulgatoren oder auch größere Mengen einer Base, z.B. Kaliumcarbonat, zugesetzt werden. Das Molekulargewicht der Polymeren kann gewünschtenfalls durch Zugabe von Reglern zur Polymerisationsmischung erniedrigt werden.
- 10 Der Polymerisationsprozeß wird bevorzugt so gesteuert, daß das Polymer in Form eines feinteiligen Pulvers anfällt, das gegebenenfalls einem geeigneten Trenn-, Trocknungs- oder Mahlverfahren unterworfen wird.
- 15 Ziel der erfindungsgemäßen Verwendung der beschriebenen Copolymerisate ist vor allem der Einsatz dieser Substanzen als Verdicker, Gelbildner und als Emulgatoren für technische, pharmazeutische und insbesondere kosmetische Anwendungen, beispielsweise in Cremes, Lotionen oder Gelen. Die beschriebenen Copolymerisate eignen sich gut zum Verdicken wäßriger Systeme unter Ausbildung verdickter Gele, nachdem das dispergierte Polymer durch Zugabe einer Base wie z.B. Triethanolamin, NaOH, KOH, 2-Amino-2-methyl-1-propanol,
- 20 2-Amino-2-methyl-1,3-propandiol, Diisopropanolamin oder Tetrahydroxypropylethylendiamin ausreichend neutralisiert worden ist. Auf ähnliche Weise lassen sich die Polymere zur Herstellung sehr stabiler Emulsionen aus einer Wasser- und einer Ölphase, insbesondere von Öl-in-Wasser-Emulsionen,
- 25 verwenden. Gegenüber herkömmlichen Emulgatoren genügen im allgemeinen geringere Einsatzmengen des Polymeren, um dauerhaft stabile Emulsionen zu erhalten.
- 30 Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind weiterhin kosmetische Zubereitungen, welche die erfindungsgemäß verwendeten Copolymerisate als Verdickungs- oder Dispergiermittel in den hierfür üblichen Mengen, also etwa 0,05 bis 2 Gew.-%, enthalten.
- 35

Ein Teil der erfindungsgemäß verwendeten Copolymerisate stellt neue Stoffe dar, deshalb betrifft die Erfindung weiterhin Copolymerisate, welche erhältlich sind durch radikalisch initiierte Polymerisation von

- 5
- A) 50 bis 99,9 Gew.-% einer olefinisch ungesättigten C₃- bis C₅-Monocarbonsäure, einer olefinisch ungesättigten C₄- bis C₈-Dicarbonsäure oder ihres Anhydrids oder einer Mischung solcher Carbonsäuren oder Carbonsäureanhydride mit
- 10
- B) 0,1 bis 50 Gew.-% einer oder mehrerer langkettiger Verbindungen mit isolierten C-C-Mehrfachbindungen aus der Gruppe
- 15
- (1) ein- oder mehrfach ungesättigte C₈- bis C₃₀-Monocarbonsäure, welche zusätzliche Hydroxylgruppen tragen können, sowie deren Alkalimetall- und Erdalkalimetallsalzen, Alkylestern, Amiden, Sorbitanestern, Glycerinestern oder Polyglycerinestern,
- 20
- (2) ein- oder mehrfach ungesättigter aliphatischer C₈- bis C₃₀-Amine,
- 25
- (3) ein- und mehrfach ungesättigter C₈- bis C₃₀-Alkohole sowie Ester hieraus mit gesättigten C₁- bis C₄-Monocarbonsäuren und
- 30
- (4) der (C₈- bis C₃₀-Alkyl)vinylether, welche bis zu 25 Alkylenoxid-Einheiten eingebaut enthalten können,
- C) 0 bis 49,9 Gew.-% weiterer copolymerisierbarer Monomere und
- 35
- D) 0 bis 10 Gew.-% einer oder mehrerer Verbindungen mit mindestens zwei olefinisch ungesättigten Gruppen im Molekül als Vernetzer.
- 40 Die erfindungsgemäß verwendeten Copolymerisate weisen eine Reihe von Vorteilen auf. Aufgrund der chemischen Natur der langkettigen Comonomere B können die hydrophoben Anteile des Polymers nicht hydrolytisch entfernt werden; die besondere

Verdicker- und Dispergierwirkung bleibt deshalb auch unter stark hydrolytischen Bedingungen erhalten. Die Comonomeren B haben außerdem ein deutlich geringeres toxisches Potential als beispielsweise die aus dem Stand der Technik als Comonomere bekannten Acrylatverbindungen.

Die Synthese der erfindungsgemäß verwendeten Copolymerisate gelingt überraschenderweise gut, obwohl einerseits Alkylvinylether in Gegenwart sauer reagierender Verbindungen bekanntermaßen zur kationischen Autopolymerisation oder Hydrolyse neigen und andererseits Verbindungen mit isolierten olefinischen Doppelbindungen, insbesondere Verbindungen mit mittelständigen olefinischen Doppelbindungen, unter radikalischen Bedingungen als schlecht polymerisierbar gelten, da sie unter üblichen Bedingungen oft nur ungenügend homopolymerisierbar sind oder selbst als regelnde Komponente bei der Polymerisation anderer Monomere bekannt sind.

Beispiele

20

Soweit nichts anderes angegeben ist, beziehen sich die Prozentangaben auf das Gewicht.

Beispiel 1

25

In einem 3 l-Planschliffkolben wurden 1400 ml 1,1,1-Trichlorethan, 250 g Acrylsäure, 1,5 g Pentaerythrittriallylether und 10 g 1-Octadecen verrührt und 30 min mit Stickstoff gespült. Im Stickstoff-Strom wurde auf 80°C unter Rühren erwärmt und nach Erreichen dieser Temperatur während 3 h ein Zulauf aus 100 ml 1,1,1-Trichlorethan und 0,4 g Dilauroylperoxid zugegeben. Nach weiteren 3 h wurde abgekühlt, das ausgefallene Produkt abfiltriert, mit 500 ml 1,1,1-Trichlorethan gewaschen und im Vakuum bei 60°C getrocknet.

35

Zur Bestimmung der Gelviskosität wurde in einem Becherglas 1,0 g des Polymeren in 190 ml Wasser dispergiert. Unter Rühren wurden 10 ml einer 10 %igen Triethanolamin-Lösung zugegeben. Die Viskosität des erhaltenen Gels wurde mit einem Handviskosimeter (Hake VT-02) zu 8,0 Pa.s bestimmt. Durch Ausstreichen auf eine Glasplatte konnte man erkennen, daß das Gel glatt und annähernd stippenfrei war.

40

Zur Kontrolle der Emulgierfähigkeit wurden 0,4 g des Polymeren in ein Becherglas eingewogen und in 30 ml Paraffinöl dispergiert. Danach wurden 100 ml Wasser und anschließend 4 ml einer 10 %igen Triethanolamin-Lösung unter intensivem

5 Rühren zugegeben. Die Emulsion wurde mit einem Dispergieraggregat bei 8000 U/min für wenige s homogenisiert. Die Viskosität wurde wie oben zu 17,6 Pa.s bestimmt. Die Struktur der Emulsion wurde nach 1 h durch Ausstreichen auf eine Glasplatte begutachtet. Zur Bestimmung der Langzeitstabilität

10 wurde die Emulsion in einen 100 ml-Standzylinder gefüllt und nach 14 d bewertet. Die Emulsion zeigte zu diesem Zeitpunkt keine Tendenz, sich zu trennen.

Beispiele 2 bis 19

15

In Analogie hierzu wurden die Beispiele 2 bis 19 durchgeführt. Tabelle 1 zeigt die Ergebnisse.

20

25

30

35

40

Tabelle 1

Zusammensetzung und Viskositäten der Copolymerisate aus Beispiel 2 bis 19

Bsp. Nr.	Comonomer B	Vernetzer D	Solvens [Vol.-Verh.]	Viskosität [Pa.s]	Emulsion
2	10 g 1-Hexadecen a)	1,5 g PETA	Cyclohexan	Gel 21,5	17,5
3	10 g 1-Octadecen	1,5 g PETA	Cyclohexan	22,0	19,5
4	10 g Mischung aus 60 % 1-Eicosaen und 40 % 1-Tetra-cosen	1,5 g PETA	Cyclohexan	23,0	19,0
5	Mischung aus C ₂₄ -C ₃₀ -1-Alkenen der ungefähren Zusammensetzung C ₂₆ H ₅₂	1,5 g PETA	Cyclohexan	24,6	19,5
6	10 g 1-Octadecen	1,5 g PETA	iso-Propylacetat	13,5	12,0
7	10 g 1-Octadecen	1,5 g PETA	Ethylacetat/Cyclohexan (1:1)	25,0	18,5
8	10 g 1-Octadecen	1,5 g PETA	Ethylacetat/Cyclohexan (1:3)	22,5	18,0
9	10 g 1-Octadecen	1,5 g PETA	Methylethylketon/Cyclohexan (1:1)	20,5	18,0
10	10 g 1-Octadecen	1,5 g Pentaal-lylsaccharose	Cyclohexan	21,0	19,0

Bsp. Nr.	Comonomer B	Vernetzer D	Solvens [Vol.-Verh.]	Viskosität [Pa.s]	
				Gel	Emulsion
11	10 g 1-Octadecen	1,5 g Methacryl- säureallylester	Cyclohexan	12,0	11,5
12	10 g 1-Octadecen	2,0 g PETA	Cyclohexan	19,0	17,0
13	10 g 1-Octadecen	1,0 g PETA	Cyclohexan	17,5	14,0
14	10 g 1-Octadecen	0,5 g PETA	Cyclohexan	12,3	7,8
15	10 g 1-Octadecen	0,2 g PETA	Cyclohexan	5,2	3,7
16	40 g 1-Octadecen	1,5 g PETA	Cyclohexan	19,0	16,0
17	20 g 1-Octadecen	1,5 g PETA	Cyclohexan	20,0	16,0
18	5 g 1-Octadecen	1,5 g PETA	Cyclohexan	19,0	16,0
19	1,5 g 1-Octadecen	1,5 g PETA	Cyclohexan	18,5	14,1

Bei allen Beispielen 2 bis 19 wurden 250 g Acrylsäure als Komponente A eingesetzt.

PETA = Pentaerythrittriallylether

- a) Die Hälfte der Acrylsäuremenge wurden erst nach Erreichen der Temperatur von 80°C während 2 h zugetropft.

Beispiel 20

In einem 3 l-Planschliffkolben wurden 1400 ml 1,1,1-Trichlo-
5 rethan, 250 g Acrylsäure, 1,5 g Pentaerythrittriallylether
und 10 g Ölsäure verrührt und 30 min mit Stickstoff gespült.
Im Stickstoff-Strom wurde auf 80°C unter Rühren erwärmt und
nach Erreichen dieser Temperatur während 3 h ein Zulauf aus
100 ml 1,1,1-Trichlorethan und 0,4 g Dilauroylperoxid zuge-
10 geben. Nach weiteren 3 h wurde abgekühlt, das ausgefallene
Produkt filtriert, mit 500 ml 1,1,1-Trichlorethan gewaschen
und im Vakuum bei 60°C getrocknet.

Zur Bestimmung der Gelviskosität wurde in einem Becherglas
15 1,0 g des Polymeren in 190 ml Wasser dispergiert. Unter Rüh-
ren wurden 10 ml einer 10 %igen Triethanolamin-Lösung zuge-
geben. Die Viskosität des erhaltenen Gels wurde mit einem
Handviskosimeter (Hake VT-02) zu 8,0 Pa.s bestimmt. Durch
Ausstreichen auf eine Glasplatte konnte man erkennen, daß
20 das Gel glatt und annähernd stippenfrei war.

Zur Kontrolle der Emulgierfähigkeit wurden 0,4 g des Polyme-
ren in ein Becherglas eingewogen und in 30 ml Paraffinöl
dispergiert. Danach wurden 100 ml Wasser und anschließend
25 4 ml einer 10 %igen Triethanolamin-Lösung unter intensivem
Rühren zugegeben. Die Emulsion wurde mit einem Dispergier-
aggregat bei 8000 U/min für wenige s homogenisiert. Die Vis-
kosität wurde wie oben zu 7,6 Pa.s bestimmt. Die Struktur
der Emulsion wurde nach 1 h durch Ausstreichen auf eine
30 Glasplatte begutachtet. Zur Bestimmung der Langzeitstabili-
tät wurde die Emulsion in einen 100 ml-Standzylinder gefüllt
und nach 14 d bewertet. Die Emulsion zeigte zu diesem Zeit-
punkt keine Tendenz, sich zu trennen.

35 Beispiele 21 bis 61

In Analogie hierzu wurden die Beispiele 21 bis 61 durchge-
führt. Tabelle 2 zeigt die Ergebnisse.

Tabelle 2

Zusammensetzung und Viskositäten der Copolymerisate aus Beispiel 21 bis 61

Bsp. Nr.	Comonomer B	Vernetzer D	Solvens [Vol.-Verh.]	Reaktionstemp. [°C]	Viskosität [Pa.s]	
					Gel	Emulsion
21	20 g Eruca- säure	1,5 PETA	1,1,1-Tri- chlorethan	80	10,2	5,2
22	20 g Ölsäure	1,5 PETA	1,1,1-Tri- chlorethan	80	9,1	6,9
23	20 g Oleylal- kohol	1,5 PETA	1,1,1-Tri- chlorethan	80	6,5	3,8
24	20 g Oleylamin	1,5 PETA	1,1,1-Tri- chlorethan	80	8,5	11,3
25	20 g Ölsäure- methylester	1,5 PETA	1,1,1-Tri- chlorethan	80	9,1	7,9
26	20 g Oleylace- tat	1,5 PETA	1,1,1-Tri- chlorethan	80	8,6	8,7
27	20 g Linol- säure	1,5 PETA	1,1,1-Tri- chlorethan	80	4,3	2,5
28	14 g Ölsäure	1,5 PETA	Cyclohexan	80	15,1	9,0
29	14 g Olivenöl	1,5 PETA	Cyclohexan	80	19,0	13,4
30	14 g Rüböl	1,5 PETA	Cyclohexan	80	12,6	7,4
31	14 g Leinöl	1,5 PETA	Cyclohexan	80	2,8	2,9

Bsp. Nr.	Comonomer B	Vernetzer D	Solvens [Vol. -Verh.]	Reaktionstemp. [°C]	Viskosität [Pa.s]	
					Gel	Emulsion
32	14 g Sonnen- blumenöl	1,5 PETA	Cyclohexan	80	15,3	9,2
33	14 g Sojaöl	1,5 PETA	Cyclohexan	80	12,7	6,7
34	14 g Ölsäure	1,5 PETA	Ethylacetat/ Cyclohexan (1:3)	80	14,3	8,6
35	14 g Ölsäure	1,5 PETA	Ethylacetat/ Cyclohexan (1:1)	80	12,9	8,4
36	14 g Ölsäure	1,5 PETA	Ethylacetat	80	11,8	7,9
37	14 g Ölsäure	1,5 PETA	iso-Propyl- acetat	80	13,1	9,1
38	14 g Ölsäure	1,5 PETA	Methylethylke- ton/Cyclohexan (1:2)	80	11,2	6,2
39	14 g Ölsäure	1,5 PETA	n-Hexan	80 (bei 1,5 bar)	13,3	7,0
40	14 g Ölsäure	1,5 Pentaal- lylsaccharose	Cyclohexan	80	13,2	8,1
41	14 g Ölsäure	1,5 Methacryl- säureallyl- ester	Cyclohexan	80	9,0	6,7
42	14 g Ölsäure	1,5 g Trime- thylolpropan- diallylether	Cyclohexan	80	10,1	4,9

Bsp. Nr.	Comonomer B	Vernetzer D	Solvens [Vol.-Verh.]	Reaktionstemp. [°C]	Viskosität [Pa.s]	
					Gel	Emulsion
43	14 g Ölsäure	0,3 g Methacryl- lenbisacryl- amid	Cyclohexan	80	4,9	3,2
44	14 g Ölsäure	1,8 g PETA	Cyclohexan	80	10,8	6,7
45	14 g Ölsäure	1,2 g PETA	Cyclohexan	80	14,7	9,1
46	14 g Ölsäure	0,9 g PETA	Cyclohexan	80	11,1	7,2
47	14 g Ölsäure	0,6 g PETA	Cyclohexan	80	7,4	4,3
48	14 g Ölsäure	0,3 g PETA	Cyclohexan	80	5,2	3,6
49	14 g Ölsäure	--	Cyclohexan	80	2,2	2,9
50	40 g Ölsäure	1,5 g PETA	Cyclohexan	80	12,5	8,3
51	10 g Ölsäure	1,5 g PETA	Cyclohexan	80	12,9	14,3
52	6 g Ölsäure	1,5 g PETA	Cyclohexan	80	11,7	9,2
53	14 g Ölsäure	1,5 g PETA	Cyclohexan	80	11,3	5,1
54	14 g Ölsäure	1,5 g PETA	Cyclohexan	80 a)	14,1	7,7
55	14 g Ölsäure	1,5 g PETA	Cyclohexan	80 b)	12,5	8,6
56	14 g Ölsäure	1,5 g PETA	Cyclohexan	80 c)	9,2	10,1
57	14 g Ölsäure	1,5 g PETA	Cyclohexan	60 d)	10,0	7,2
58	20 g Oleylal- kohol	1,5 g PETA e)	1,1,1-Tri- chlorethan	80	16,2	11,4
59	20 g Oleylal- kohol 2 g TGO	1,5 g PETA	1,1,1-Tri- chlorethan	80	19,1	10,5

Bsp. Nr.	Comonomer B	Vernetzer D	Solvens [Vol.-Verh.]	Reaktionstemp. [°C]	Gel	Viskosität [Pa.s] Emulsion
60	20 g Oleylal- kohol	1,5 g PETA f)	1,1,1-Tri- chlorethan	80	11,9	4,9
61	20 g Oleylal- kohol	1,5 g PETA g)	1,1,1-Tri- chlorethan	80	11,7	6,3

Bei allen Beispielen 21 bis 61 wurden 250 g Acrylsäure als Komponente A eingesetzt.

PETA = Pentaerythrittriallylether,

TGO = Dioleylester eines Polyglycerinethers mit Polymerisationsgrad 3

- a) 0,2 g Dilauroylperoxid als Initiator
- b) 1,2 g Dilauroylperoxid als Initiator
- c) 0,6 g Dimethyl-2,2'-azobis(isobutyrat) als Initiator
- d) 0,4 g tert.-Butylperneodecanoat als Initiator
- e) 2 g Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymerisat (90:10/ $M_w=2000$) als Zusatz
- f) 10 g Kaliumcarbonat als Zusatz
- g) 2 g Wasser als Zusatz

Beispiel 62

In einem 3 l Planschliffkolben wurden 1400 ml 1,1,1-Trichlorethan, 250 g Acrylsäure, 1,5 g Pentaerythrittriallylether und 10 g Octadecylvinylether verrührt und 30 min mit Stickstoff gespült. Im Stickstoff-Strom wurde auf 80°C unter Rühren erwärmt und nach Erreichen dieser Temperatur während 3 h ein Zulauf aus 100 ml 1,1,1-Trichlorethan und 0,4 g Dilauroylperoxid zugegeben. Nach weiteren 3 h wurde abgekühlt, das ausgefallene Produkt abfiltriert, mit 500 ml 1,1,1-Trichlorethan gewaschen und im Vakuum bei 60°C getrocknet.

Zur Bestimmung der Gelviskosität wurde 1,0 g des Polymeren in einem Becherglas in 190 ml Wasser dispergiert. Unter Rühren wurden 10 ml einer 10 %igen Triethanolamin-Lösung zugegeben. Die Viskosität des erhaltenen Gels wurde mit einem Handviskosimeter (Hake VT-02) zu 10,0 Pa.s bestimmt. Durch Ausstreichen auf eine Glasplatte konnte man erkennen, daß das Gel glatt und annähernd stippenfrei war.

Zur Kontrolle der Emulgierfähigkeit wurden 0,4 g des Polymeren in ein Becherglas eingewogen und in 30 ml Paraffinöl dispergiert. Danach wurden 100 ml Wasser und anschließend 4 ml einer 10 %igen Triethanolamin-Lösung unter intensivem Rühren zugegeben. Die Emulsion wurde mit einem Dispergieraggregat bei 8000 U/min für wenige s homogenisiert. Die Viskosität wurde wie oben zu 8,0 Pa.s bestimmt. Die Struktur der Emulsion wurde nach 1 h durch Ausstreichen auf eine Glasplatte begutachtet. Zur Bestimmung der Langzeitstabilität wurde die Emulsion in einen 100 ml-Standzylinder gefüllt und nach 14 d bewertet. Die Emulsion zeigte zu diesem Zeitpunkt keine Tendenz, sich zu trennen.

35

Beispiele 63 bis 75

In Analogie hierzu wurden die Beispiele 63 bis 75 durchgeführt. Tabelle 3 zeigt die Ergebnisse.

40

Tabelle 3

Zusammensetzung und Viskositäten der Copolymerisate aus Beispiel 63 bis 75

Bsp. Nr.	Comonomer B	Vernetzer D	Solvens [Vol.-Verh.]	Viskosität [Pa.s]	
				Gel	Emulsion
63	10 g Octadecylvi- nylether	1,5 g PETA	Cyclohexan	19,0	10,0
64	10 g Dodecylvi- nylether	1,5 g PETA	Cyclohexan	15,0	10,0
65	10 g Octadecyl- heptaethylenoxy- vinylether	1,5 g PETA	Cyclohexan	15,0	8,5
66	10 g Octadecylvi- nylether	1,5 g PETA	iso-Propylacetat	13,0	11,0
67	10 g Octadecylvi- nylether	1,5 g PETA	Ethylacetat/ Cyclohexan (1:1)	16,0	8,0
68	10 g Octadecylvi- nylether	1,5 g Pentaallyl- saccharose	Cyclohexan	21,0	13,0
69	10 g Octadecylvi- nylether	1,5 g Methacryl- säureallylester	Cyclohexan	12,0	9,5
70	10 g Octadecylvi- nylether	2,0 g PETA	Cyclohexan	17,0	12,0
71	10 g Octadecylvi- nylether	1,0 g PETA	Cyclohexan	16,5	14,0
72	10 g Octadecylvi- nylether	0,5 g PETA	Cyclohexan	12,5	7,0

Bsp. Nr.	Comonomer B	Vernetzer D	Solvens [Vol.-Verh.]	Viskosität [Pa.s]	
				Gel	Emulsion
73	20 g Octadecylvi- nylether	1,5 g PETA	Cyclohexan	14,0	9,0
74	5 g Octadecylvi- nylether	1,5 g PETA	Cyclohexan	28,0	16,0
75	1,5 g Octadecylvi- nylether	1,5 g PETA	Cyclohexan	21,0	15,0

Bei allen Beispielen 63 bis 75 wurden 250 g Acrylsäure als Komponente A eingesetzt.

PETA = Pentaerythrittriallylether

Verwendung von Copolymerisaten aus Carbonsäuren und langkettigen Verbindungen mit isolierten C-C-Mehrfachbindungen als Verdickungs- oder Dispergiermittel

5

Zusammenfassung

Verwendung von Copolymerisaten, erhältlich durch radikalisch initiierte Polymerisation von

10

A) 50 bis 99,9 Gew.-% einer olefinisch ungesättigten C₃- bis C₅-Monocarbonsäure, einer olefinisch ungesättigten C₄- bis C₈-Dicarbonsäure oder ihres Anhydrids oder einer Mischung solcher Carbonsäuren oder Carbonsäureanhydride mit

15

B) 0,1 bis 50 Gew.-% einer oder mehrerer langkettiger Verbindungen mit isolierten C-C-Mehrfachbindungen aus der Gruppe

20

(1) ein- oder mehrfach ungesättigter C₈- bis C₃₀-Monocarbonsäuren, welche zusätzliche Hydroxylgruppen tragen können, sowie deren Alkalimetall- und Erdalkalimetallsalzen, Alkylestern, Amiden, Sorbitanestern, Glycerinestern und Polyglycerinestern,

25

(2) ein- oder mehrfach ungesättigter aliphatischer C₈- bis C₃₀-Amine,

30

(3) ein- oder mehrfach ungesättigter C₈- bis C₃₀-Alkohole sowie Ester hieraus mit gesättigten C₁- bis C₄-Monocarbonsäuren,

35

(4) der (C₈- bis C₃₀-Alkyl)vinylether, welche bis zu 25 Alkylenoxid-Einheiten eingebaut enthalten können, und

(5) end- und mittelständiger C₁₃- bis C₃₀-Alkene,

40 C) 0 bis 49,9 Gew.-% weiterer copolymerisierbarer Monomere und

D) 0 bis 10 Gew.-% einer oder mehrerer Verbindungen mit mindestens zwei olefinisch ungesättigten Gruppen im Molekül als Vernetzer,

5 als Verdickungs- oder Dispergiermittel insbesondere in kosmetischen und pharmazeutischen Zubereitungen.

10

15

20

25

30

35

40

This Page Blank (uspto)